

Partial Translation of JP 57-030745 B

CLAIMS

- 5 1. A container lid comprising a sealing member,
wherein the sealing member is formed of a laminate including: a
first cushioning layer disposed on a side facing contents of the container; a
gas barrier layer disposed adjacent to the first cushioning layer directly or
via an adhesive layer; and a second cushioning layer,
10 the first cushioning layer is made of a water-resistant polymer
having a thickness of 5 to 30 μm and a hardness (Shore D) of 65 or less,
the gas barrier layer is made of at least one of a resin and a metal
foil each having an oxygen permeability coefficient of 5×10^{-11}
cc-cm/cm²-sec-cmHg or less (at 37°C and 0% RH), and
15 the second cushioning layer is made of a sheet having a compression
compliance $B_{0.1}$ of 0.001 cm²/kg or more under a strain of 10% and at 20°C.
2. The container lid according to Claim 1,
wherein the first cushioning layer is made of low density
20 polyethylene or an ethylene copolymer.
3. The container lid according to Claim 2,
wherein the gas barrier layer is made of polyester.
- 25 4. The container lid according to Claim 1,
wherein the gas barrier layer is made of a resin having an oxygen
permeability coefficient smaller than 2×10^{-11} cc-cm/cm²-sec-cmHg (at 37°C
and 0% RH).
- 30 5. The container lid according to Claim 1,
wherein the gas barrier layer is made of an ethylene-vinyl alcohol
copolymer containing 50 to 75 mol% of vinyl alcohol.
6. The container lid according to Claim 1,
35 wherein the gas barrier layer is made of a polyvinylidene chloride
resin.

7. The container lid according to Claim 1,
wherein the second cushioning layer is a closed cell plastic form or a
closed cell rubber foam.
- 5 8. The container lid according to Claim 1,
wherein the second cushioning layer is a closed cell polyolefin foam
having an expansion ratio of 1.5 to 2.5 times.
9. The container lid according to Claim 1,
10 wherein the second cushioning layer is made of paper or cork.
10. The container lid according to Claim 1,
wherein the sealing member has a symmetrical five-layered
structure including the second cushioning member, the gas barrier layers
15 disposed on both sides of the second cushioning layer, and the first
cushioning layers disposed on the respective gas barrier layers.
11. The container lid according to Claim 1,
wherein the gas barrier layer is formed of a combination of a
20 polyester layer and a layer made of at least one of a resin and a metal foil
each having an oxygen permeability coefficient smaller than 2×10^{-11}
cc-cm/cm²·sec-cmHg (at 37°C and 0% RH).
12. The container lid according to Claim 11,
25 wherein the polyester is made of a substantially linear polyester
obtained by polycondensation of an aromatic dibasic acid component and a
diol component.
13. The container lid according to Claim 11,
30 wherein the polyester is made of a polyester containing at least 66
mol% of a terephthalic acid component with respect to the total amount of
the aromatic dibasic acid component and at least 45 mo% of ethylene glycol
or tetramethylene glycol with respect to the total amount of the diol
component.

⑫特許公報(B2)

昭57-30745

⑤Int.Cl.³B 65 D 53/04
81/28

識別記号

庁内整理番号

6452-3 E
2119-3 E

⑭⑮公告 昭和57年(1982)6月30日

発明の数 1

(全11頁)

1

2

⑤④ハイバリヤー性容器蓋

②①特 願 昭53-56862

②②出 願 昭53(1978)5月13日

⑥⑤公 開 昭54-148688

④③昭54(1979)11月21日

⑦②発 明 者 小田紘幸
平塚市高村26-38-201⑦②発 明 者 森文雄
横浜市戸塚区深谷町1252-13⑦②発 明 者 酒本光弘
平塚市南原2-14-24⑦①出 願 人 日本クラウンコルク株式会社
東京都千代田区内幸町一丁目3番
1号⑦①出 願 人 サントリー株式会社
大阪市北区堂島浜2丁目1番40号

⑦④代 理 人 弁理士 鈴木郁男

⑥⑦特許請求の範囲

1 密封材を備えた容器蓋において、前記密封材は内容品と接する側に第一のクツシヨン材層、該第一のクツシヨン材層に直接或いは接着剤層を介して隣接するガスバリヤー層及び第二のクツシヨン材層を含有して成る積層体から成り、前記第一のクツシヨン材層は5乃至30ミクロンの厚みを有し且つ硬度(ショアD)65以下の耐水性高分子重合体から成り、前記ガスバリヤー層は酸素透過係数が $5 \times 10^{-11} \text{CC} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ (37℃、0%RH)以下の樹脂層或いは金属箔の少なくとも1種から成り、前記第二のクツシヨン材層は20℃で歪10%で圧縮コンプライアンス $B_{0.1}$ が $0.001 \text{cm} / \text{Kg}$ 以上のシートから成ることを特徴とする容器蓋。

2 第一のクツシヨン材層が低密度ポリエチレン乃至はエチレン共重合体から成る特許請求の範囲第1項の容器蓋。

3 前記ガスバリヤー層がポリエステルから成る特許請求の範囲第1項の容器蓋。

4 前記ガスバリヤー層が酸素透過係数が $2 \times 10^{-11} \text{CC} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ (37℃、0%RH)

5 よりも小さい樹脂から成る特許請求の範囲第1項の容器蓋。

5 ガスバリヤー層がビニルアルコール含有量が50乃至75モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体から成る特許請求の範囲第1項の容器蓋。

6 ガスバリヤー層が塩化ビニリデン樹脂から成る特許請求の範囲第1項の容器蓋。

7 第二のクツシヨン材層がプラスチック又はゴムの独立気泡型発泡体である特許請求の範囲第15項の容器蓋。

8 第二のクツシヨン材層が発泡倍率が1.5乃至2.5倍の独立気泡型ポリオレフィン発泡体である特許請求の範囲第1項の容器蓋。

9 第二のクツシヨン材層が紙又はコルクである20特許請求の範囲第1項の容器蓋。

10 前記密封材が第二のクツシヨン材層、該第二のクツシヨン材層の両側に設けられたガスバリヤー層及び該ガスバリヤー層の上側に設けられた第一のクツシヨン材層の対称五層構造を有する特許請求の範囲第1項の容器蓋。

11 前記ガスバリヤー層が、ポリエステル層と酸素透過係数が $2 \times 10^{-11} \text{CC} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ (37℃、0%RH)よりも小さい樹脂或いは金属箔の少なくとも1種との組合せから成る特許請求の範囲第1項の容器蓋。

12 前記ポリエステルが芳香族二塩基酸成分とジオール成分との重縮合により得られた実質上線状のポリエステルから成る特許請求の範囲第1項の容器蓋。

13 前記ポリエステルが全芳香族二塩基酸成分当り66モル%以上のテレフタル酸成分を含有し且つ、全ジオール成分当り少なくとも45モル%以

3

上のエチレングリコール乃至はテトラメチレングリコールを含有するポリエステルから成る特許請求の範囲第11項の容器蓋。

発明の詳細な説明

本発明は、ハイバリアー性密封材を備えた容器蓋 5 に関し、より詳細には、新規な積層体から成る密封材を備えた容器蓋に関する。

従来、ビンを密封するための容器蓋としては、コルク、ゴム或いはプラスチック類等の密封材を備えたものが広く使用されている。これらの密封材 10 としては、ビン口との間の密着性に優れていること（クツシオン性）、酸素、炭酸ガス、水蒸気等のガスを遮断し且つ内容物の香気等を保存する特性を有していること（ガスバリアー性及び香気保持性）、及び内容物中に素材が溶出したり或いは内容物を変質したりする傾向のないこと（衛生的特性）等の諸特性が要求される。

前述したクツシオン性を見地からは、コルク、各種ゴム、ポリエチレン、軟質塩化ビニル樹脂、発泡ポリエチレン等から成る密封材が好適なものであり、一方ガスバリアー性や香気保持性を見地 20 からは、塩化ビニリデン樹脂やアルミ箔のような金属箔から成る密封材が好適なものである。

これらの素材を所謂積層体の形に組合せ、所望とする組合せ特性を有する密封材とすることもよく知られており、例えば発泡プラスチック板にポリ塩化ビニリデンフィルムを貼着して、ガスバリアー性とクツシオン性との組合せを有する密封材とすることが知られている（実公昭40-16453号公報）。

上述した塩化ビニリデン樹脂の如きガスバリアー性樹脂は、或る特定の条件下では酸素ガスや炭酸ガスに対して確かに優れたガスバリアー性を示すが、実際に、容器蓋の使用条件下では十分に満足すべきガスバリアー性を示すものではなかつた。35

即ち、一般にガスバリアー性樹脂は、極性基を有していることに関連して、湿度に対して敏感であり、かくして一般に低湿度条件下では酸素に対するバリアー性に優れているが、高湿度条件下ではバリアー性が著しく低下する傾向を示すことである。例えば、現在最も酸素バリアー性に優れていると言われているエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物は、37℃で相対湿度（RH）0%の条件下では、 $0.033 \times 10^{-11} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 40

4

の酸素透過係数を示すのに対して、水分が飽和吸着されたこの材料は約10倍にも達する大きな酸素透過係数を示すのである。かくして、クツシオン材層上に酸素バリアー性樹脂層を単に設けだけの従来の密封材は、内容物たる水分との直接的な接触により或いはヘッドスペース内の水蒸気との接触により、該酸素バリアー性樹脂層が水分を飽和吸着した状態にあり、酸素バリアー性が絶乾状態にある場合よりは著しく低下した状態となつて 5 いることが理解されるのである。

更に、酸素バリアー性に優れている樹脂は、一般に硬質であり、かくして酸素バリアー性樹脂層がビン等の容器口部と接触するような層構成の密封材では、容器口部と密封材内面層とを緊密に且つ比較的広い面積にわたつて接触させることが屢 10 屢困難となることである。しかして、容器蓋の密封材表面と容器口部との間に仮りに一点の密着不良部が存在したとしても、この部分から気体の漏洩が生じるため、全体としてのガスバリアー効果がたちまち失われることになるのである。

勿論、酸素バリアー層と容器口部との間に、発泡体等から成るクツシオン材層を介在させた密封材を使用する場合には、このような密着不良が解消されたとしても、この場合には、クツシオン材層を通して、気体や香気成分等の透過が無視し得 15 ないオーダで生じるため、内容物の保存性がやはり低下することになる。

本発明者等は、密封材表面に可圧縮性を与えるためのクツシオン層の上にガスバリアー層を設けると共に、このガスバリアー層上に厚み及び硬度が特定の範囲にある耐水性高分子重合体から成る層を設けて積層体とし、この耐水性高分子重合体の層が内容品、即ち容器口部と接触する位置関係で、この積層体を密封材として使用するときには、 20 酸素バリアー性に対する水分乃至は水蒸気の影響を排除し且つ密封材と容器口部との密着性を向上させることが可能となり、その結果従来の如何なる密封材よりもガスバリアー性を向上させ得ることを見出した。

更に、従来密封材に使用されている酸素バリアー層は、未だ特定の臭気成分乃至は香気成分を遮断するという目的には不満足なものであることが 25 わかつた。

例えば、パラジクロルベンゼン、ナフタリン、

5

樟脳等の防虫剤、殺虫剤、消臭剤、空気清浄剤の臭気成分乃至はその分解物等は、塩化ビニル樹脂等から成るガスバリアー性樹脂層を、無視し得ない量で透過する傾向を有しており、かくして公知の密封材を備えた蓋で密封したビン詰製品が上述した臭気成分を含有する雰囲気中に長期間曝されるときには、内容物中にこれらの臭気成分が移行して、内容物の香味（フレーバー）が損われるという欠点を生じることがわかった。このようなフレーバーの損失乃至は変質は、内容物がアルコール類を含有する飲料或いは化粧料である場合に特に顕著に認められる。

本発明者等は、種々の樹脂の内でもポリエステル類は、前述した防虫剤、殺虫剤、消臭剤、空気清浄剤等の臭気成分を遮断する特性に優れており、かくして前述したガスバリアー層として、ポリエステル層を単独で、或いはその他のガスバリアー層と組合せて使用するときには、前述した臭気成分の浸透に対して耐性を有する容器蓋が得られることを見出した。

本発明の目的は、酸素等の気体のバリアー性に対する水分或いは水蒸気の影響を排除して気体バリアー性を一層向上させ得ると共に、容器口部との間に緊密な密着性を保持し得る密封材を備えた容器蓋を提供するにある。

本発明の他の目的は、クツシオン性、ガスバリアー性、香気保持特性及び衛生的特性の組合せに優れた容器蓋を提供するにある。

本発明の更に他の目的は、防虫剤、殺虫剤、消臭剤、空気清浄剤等の臭気成分の容器内への浸透に対しても耐性を有する容器蓋を提供するにある。

本発明によれば、密封材を備えた容器蓋において、前記密封材は内容品と接する側に第一のクツシオン材層、該第一のクツシオン材層上に直接或いは接着剤層を介して隣接するガスバリアー層及び第二のクツシオン材層を含有して成る積層体から成り、前記第一のクツシオン材層は5乃至30ミクロンの厚みを有し且つ硬度（ショアD）65以下の耐水性高分子重合体から成り、前記ガスバリアー層は酸素透過係数が $5 \times 10^{-11} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下の樹脂或いは金属箔の少なくとも1種から成り、前記第二のクツシオン材層は20℃で歪10%での圧縮コンプライアンス $B_{0.1}$ が $0.001 \text{cm} / \text{kg}$ 以上のシートから成ることを特徴

6

とする容器蓋が提供される。

本発明の好適態様においては、前記ガスバリアー層は、ポリエステル層と酸素透過係数が $2 \times 10^{-11} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ よりも小さい樹脂或いは金属箔の層とから成ることを特徴とする容器蓋が提供される。

本発明を以下に詳細に説明する。

本発明の容器蓋の断面構造を示す第1図において、この容器蓋は金属乃至はプラスチック製で、頂板部1と頂板部1に連なる筒状部乃至はスカート部2とから成る蓋本体3と、この蓋本体3の内外に嵌込まれたジスク状の密封材4とから成つていいる。筒状部乃至はスカート部2には、ミシン目5のような開封機構が設けられている。密封材4は頂板部1の内側に接着されている、或いは単に嵌込まれていてもよい。

この密封材4の断面構造を拡大して示す第2図において、本発明の重要な特徴は、内容品と接触する側、即ち容器口部7と接触する側に、厚み及び硬度が特定の範囲にある耐水性高分子重合体から成る第一のクツシオン層8、この第一のクツシオン層に直接或いは接着剤層9を介して隣接するガスバリアー層10、及びこのガスバリアー層に所望により接着剤層9'を介して接合された第二のクツシオン材層12を含有して成る積層体を密封材4として使用することにある。

本発明においては先ず、ガスバリアー層10の内側に耐水性高分子重合体のクツシオン層8を設け、このクツシオン層を内容品或いは容器口部と接触するように配置することがガスバリアー性の点で極めて重要である。

即ち、ガスバリアー層が直接内容品と接触するような配置構造の密封材では、水分及び水蒸気の影響により、酸素等の気体に対するバリアー性が低下する傾向のあることは既に前述した。

これに対して、本発明に従い、第一のクツシオン材層と第二のクツシオン材層との間に酸素バリアー性樹脂層を介在させるときには、酸素バリアー性樹脂層と水分或いは水蒸気との直接的な接触が防止され、更に第一のクツシオン材層は耐水性高分子重合体で構成されていることに関連して、水蒸気に対するバリアー性に優れているため、酸素バリアー性樹脂に対する水分の飽和吸着が阻止され、その結果容器口部に係合している密封材の

酸素バリアー性を従来の密封材に比して著しく向上させることが可能となるのである。

また、酸素バリアー層として金属箔を用いる場合にも、金属箔と内容物との直接的な接触が防止されるため、金属箔の腐食や内容物中への溶出、並びにそれに伴うガスバリアー性の低下が有効に防止され、その結果内容物の香気保持性を向上させ、更に長期保存中におけるガスバリアー性の低下を抑制することが可能となる。

更に、本発明において、ガスバリアー層よりも内側に設ける耐水性樹脂層は、65以下の硬度（ショアD）を有することも、容器口部との密着性を向上させて、全体としての気密性を向上させるために特に重要である。即ち、ガスバリアー層が直接容器口部と接触するような配置構造の密封材では、容器口部と密封材表面とを、十分な面積にわたつてしかも緊密に接触させることが困難となる傾向があり、完全な気密性を維持することが困難となることは、既に前述した通りである。

これに対して、本発明に従い、ガスバリアー層の内側に65以下の硬度（ショアD）を有する重合体から成るクツシオン層を設けると、容器口部と密封材表面とを比較的広い面積にわたつて、しかも緊密に密着せしめることが可能となり、気密性を従来のバリアー性密封材のそれよりも著しく高めることが可能となる。

更にまた、本発明においては、第一のクツシオン層を5乃至30ミクロン、特に10乃至25ミクロンの厚みで設けることも極めて重要である。即ち、このクツシオン層を構成する軟質の耐水性重合体の厚みが、上記範囲よりも小さいときには、密封材表面に十分なクツシオン性を与えて気密性を高めることが困難となると共に、ガスバリアー層が水分や水蒸気の影響を受けやすくなつて、内容物充填状態でのガスバリアー性が低下する傾向があつて、内容物の保存性を長期間にわたつて向上せしめることが困難となる。一方、この第一のクツシオン層の厚みが、前記範囲よりも大きいときには、この第一のクツシオン層自体からの酸素ガス等の透過や、香気成分や臭気成分の透過が大となつて、やはり内容物の香味及びその他の品質の保存性がやはり低下することになる。

本発明において、第一のクツシオン層を構成する重合体としては、耐水性を有し且つ硬度（ショ

アD）が65以下、特に55以下の重合体は何れも使用される。好適な耐水性重合体の適当な例は、比較的軟質のオレフィン重合体乃至はオレフィン共重合体である。

オレフィン重合体としては、密度が0.925乃至0.915の範囲にある低密度ポリエチレンが最も好適に使用されるが、他に中密度ポリエチレンや、エチレンを主体とするエチレンと α -オレフィン、例えばプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1等との共重合体も使用し得る。

オレフィン共重合体としては、エチレンと、他のビニル共単量体、例えば酢酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル等のアクリルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等のエチレン系不飽和カルボン酸等との共重合体の内前述した要件を満足するもの、特にエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体である。

更に、高密度ポリエチレンやポリプロピレンも、これらに低密度ポリエチレンや、ポリブタジエン、ポリイソブチレン、ブチルゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム等の軟質成分を配合して硬度が前記範囲になれば本発明の目的に使用できる。

ガスバリアー層としては、37℃及び0%RHにおける酸素透過係数が $5 \times 10^{-11} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下の樹脂或いは金属箔の少なくとも1種が使用される。ガスバリアー層の酸素透過係数が $5 \times 10^{-11} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ よりも大きい場合には、酸素、炭酸ガス等のガスや香気を遮断するという特性が不満足なものとなり、内容物の保存性が低下することになる。本発明によれば、酸素透過係数が $5 \times 10^{-11} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下の樹脂或いは金属箔を第一のクツシオン材層と第二のクツシオン材層との間に介在させることにより、容器蓋を通しての酸素透過量を著しく少ないレベルに抑制することができる。

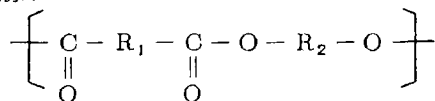
ガスバリアー性樹脂としては、ポリエステル、エチレン-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニリデン樹脂、ナイロン類、ハイニトリル樹脂等の少なくとも1種が使用され、金属箔としては、アルミ箔、スズ箔等が使用される。

本発明において、ガスバリアー層として、ポリ

9

エステルを単独で或いは他のガスバリアー層との組合せで使用すると、前述した防虫剤、殺虫剤、消臭剤、空気清浄剤等の臭気成分が密封材を通して容器内部に浸透するのを防止してその香気乃至は香味保持性を著しく向上させることができる。

本発明において、ポリエステルとしては、芳香族二塩基酸とジオール類との縮重合物から成る高分子量の線状ポリエステルを用いることができる。この線状ポリエステルは、下記式



式中、 R_1 は2価のアリーレン基、特に炭素数6乃至15のアリーレン基であり、 R_2 は2価のアルキレン基、特に炭素数2乃至6のアルキレン基である

の反復単位から実質的に成るホモポリエステル或いはコポリエステルであることができる。

ポリエステルを構成する芳香族二塩基酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ジクロルテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、4,4'-ジカルボキシフェニルエーテル等を挙げることができる。本発明の目的には、上記芳香族二塩基酸の内でも、テレフタル酸が好適であり、特に芳香族二塩基酸の全成分当り少なくとも66モル%がテレフタル酸から成るポリエステルが好適である。本発明で用いるポリエステルには、全芳香族二塩基酸成分当り10モル%を越えない範囲で、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸等の脂肪族二塩基酸や、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の脂環族カルボン酸を含有していてもよい。

ポリエステルを構成するジオール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、1,2-ブタンジオール、ペンタメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等を挙げることができる。本発明の目的には、上記ジオール類の内でも、エチレングリコール、テトラメチレングリコール等の直鎖状グリコールが好適であり、特に全グリコール成分当り少なくとも45モル%が直鎖状グリコールから成るポリエステルが好適である。本発明で用いるポ

10

リエステルには、全グリコール成分当り10モル%を越えない範囲で、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の芳香族フェノールや、キシリレングリコール等の他のジヒドロキシ化合物成分を含有していてもよい。

ポリエステルの適当な例は次の通りである。

- 10 ポリエチレン・テレフタレート、
 ポリテトラメチレン・テレフタレート、
 ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート、
 ポリエチレン/テトラメチレンテレフタレート、
 ポリエチレン/テトラメチレン/ネオペンチレン・テレフタレート。

本発明に使用するポリエステルは、前述した臭気遮断性及び衛生的特性の見地からは、オルトクロルフェノール中、1.0g/100mlの濃度で且つ30℃で測定した固有粘度が0.7乃至2.8の範囲にあることが望ましい。

ガスバリアー性の見地からは、37℃及び0%RHの条件下で測定した酸素透過係数(PO_2)が $2 \times 10^{-11} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ よりも小さい、特に $1 \times 10^{-11} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ よりも小さい任意の高ガスバリアー性樹脂が好適に使用される。高ガスバリアー性樹脂の最も好適な例は、エチレン-ビニルアルコール共重合体(エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物)であり、特にビニルアルコール含有量が20乃至80モル%、特に50乃至75モル%、換言するとエチレン含有量が25乃至50モル%の範囲にあり、またケン化度が96%以上、特に99%以上のものが好適である。

高ガスバリアー性樹脂の他の例としては、重要な順に、塩化ビニリデン樹脂、ナイロン類、ハイニトリル樹脂、塩化ビニル樹脂を挙げることができる。これらの樹脂は所望によつては2種以上のポリマーブレンドの形で用いることもできる。

本発明において、ガスバリアー層としてポリエステル層を使用するときには、このポリエステル層を酸素透過係数が $2 \times 10^{-11} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ よりも小さい樹脂或いは金属箔との組合せで使用することが特に望ましい。即ち、このポリエステルは、前述した特定の臭気成分に対するバ

11

リヤー性には優れているが、酸素や炭酸ガス等の気体に対するバリアー性には若干劣るという欠点を有している。これに対して本発明に従い、ポリエステル層と酸素透過係数(P_{O_2})が $1 \times 10^{-11} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下の高バリアー層とを隣接関係位置で組合せると、前述した臭気成分や酸素等の気体に対するバリアー性を共に顕著に向上させることが可能となるのである。

本発明において、第二のクツシヨン層を構成するクツシヨン材としては、 20°C で至 10% での圧縮コンプライアンス $B_{0.1}$ が $0.001 \text{ cm} / \text{Kg}$ 以上、特に 0.01 乃至 $1 \text{ cm} / \text{Kg}$ の範囲にあるシートが使用される。即ち、クツシヨン材の圧縮コンプライアンス $B_{0.1}$ は、クツシヨン材の可圧縮性(クツシヨン性)及び容器口部への密着性と密接な関連がある。このクツシヨン材の圧縮コンプライアンス $B_{0.1}$ が $0.001 \text{ cm} / \text{Kg}$ よりも少ない場合には、後述する第5表に示す通り、持続耐減圧性が著しく低下するばかりではなく、臭気成分の移行も著しく大きくなるが、この圧縮コンプライアンス $B_{0.1}$ が $0.001 \text{ cm} / \text{Kg}$ 以上のクツシヨン材を用いることにより、持続耐減圧性を向上させ、しかも臭気成分の移行を防止することができる。

クツシヨン材の適当な例は、独立気泡を備えた樹脂乃至はゴム発泡体であり、例えば低、中或いは高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、塩化ビニル樹脂、ポリウレタン、スチレン-ブタジエンゴム、天然ゴム等の発泡体、特にポリオレフィンの発泡体である。発泡体の発泡倍率は種々変化させ得るが、一般に 1.5 乃至 2.5 の範囲にあるものが好適である。

クツシヨン材の他の例としては、紙、コルク板、或いは天然ゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリウレタン、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、軟質塩化ビニル樹脂等から成るエラストマー等を挙げることができる。

本発明に用いる積層密封材において、この積層体が第一のクツシヨン材層、ガスバリアー層及び第二のクツシヨン材層を有し、第一のクツシヨン材層及びガスバリアー層が前述した関係で配置されている限り任意の層構成をとることができる。

例えば、この積層体は、前述した三層構成でも

12

よく、また第3図に示すように、第二のクツシヨン材層12の両側に、ガスバリアー層10及び第一のクツシヨン材層8が順次積層された対称五層構成をなしていることができる。この後者の層構成の密封材を使用すると、容器蓋本体3の内側に、密封材4をランダムに嵌込んでも、常に内容品と接触する側に第一のクツシヨン材層8、次いで酸素バリアー層10を位置せしめ得るという利点がある。勿論、所望によつては、第二のクツシヨン材層の一方の面にのみ、ガスバリアー層10及び第一のクツシヨン材層8をこの順序に積層し、他方の面にはこれらの一方の層のみを或いはこれらと異なる樹脂層を設けることができるが、この場合には前述した利点が失われることになる。

本発明において、ガスバリアー層10は単層構成としても或いは複層構成としてもよい。例えば、ガスバリアー層10としては、第4図に示す通り、ポリエステル層10'とエチレン-ビニルアルコール共重合体等の高バリアー性樹脂層10''とを組合せて使用することができ、この場合ポリエステル層10'が内外に位置させることも外側に位置させることもできる。

第一のクツシヨン材層8とガスバリアー層10との間に接着剤層9を介在させることができ、同様にガスバリアー層10と第二のクツシヨン材層12との間にも接着剤層9'を介在させることができる。

かかる接着剤としては、イソシアネート(ポリウレタン)系接着剤、エポキシ系接着剤、アクリル系接着剤、酸変性オレフィン樹脂、その他のホツトメルト系接着剤が使用される。

第一のクツシヨン材層8の厚みは、前述した通りであるが、ガスバリアー層10の厚みは、 5 乃至 30 ミクロン、特に 10 乃至 20 ミクロンの範囲に夫々あることが本発明の目的に望ましい。また、第二のクツシヨン材層12の厚みは、材質によつても相違するが、適当な可圧縮性(クツシヨン性)を賦与するために、 0.1 乃至 6 mm 、特に 1 乃至 3 mm の範囲にあることが望ましい。

また、積層体から成る密封材全体の厚みは、蓋の用途によつても相違するが、取扱いの点では 0.1 乃至 6 mm 、特に 1 乃至 3 mm の範囲にあることが望ましい。

本発明に用いる積層体は、それ自体公知の任意

13

の方法例えばドライラミネーション、押出コート法、エクストルージョンラミネーション、同時押出法等で製造することができる。

例えば、第一のクツシヨン材のフィルム、ガスバリアー性樹脂フィルム乃至は金属箔及び第二のクツシヨン材のシートを予じめ用意し、これらを接着剤を用いて貼合せて積層体とする。この際、ガスバリアー性樹脂フィルムは未延伸のものでも或いは二軸方向に延伸されたものであつてもよい。或いは、第一のクツシヨン材層とガスバリアー性樹脂層とを備えた積層フィルムを同時押出法により製造し、この積層フィルムと第二のクツシヨン材のシートとを貼合せてもよい。

また、第二のクツシヨン材のシートの表面にガスバリアー性樹脂や第一のクツシヨン材用樹脂を押出コートして積層体とすることができ、或いは第一のクツシヨン材樹脂とガスバリアー性樹脂との複合フィルムを2枚対向させ、その間に発泡剤或いは更に架橋剤を含有するポリオレフィン組成物を押出してこれらを接合させ、次いで所望により該ポリオレフィン組成物を発泡乃至は架橋発泡させることにより、積層体とすることができる。

更に、第一のクツシヨン材樹脂、ガスバリアー性樹脂及び発泡剤含有ポリオレフィン等を、前述した位置関係で同時熔融押出し、次いで所望により後発泡を行うことにより積層体とすることができる。

かくして形成された積層体は、これを円板(ジスク)の形に打抜き、スクリュウキャップ、ピルファープルーフキャップ、ラグキャップ、スナツプキャップ、オムニアキャップ、その他の樹脂製乃至は金属製キャップ、王冠等に嵌込んで密封材付き容器蓋とする。

本発明の容器蓋は、種々の液性食品類、特に例えばウイスキー、酒、ショウチュウ、ブランディ、ビール、リキュール、ワイン、リンゴ酒、カクテル類、シャンペン等の酒精飲料；コーラ、サイダー、ブレンソーダ等の炭酸飲料；ジュース、ネクター等の果実飲料等、或いはヘアリキッド、ヘアトニック、ヘアクリーム、各種ローション等の化粧品を、香気や内容物の変質なしに長期にわたつて保存するための容器蓋として有用である。

本発明を次の例で説明する。

実施例 1

14

厚さ0.012mmのポリエチレンテレフタレート(以下PETと略す)フィルムの片面に第1表に示す配合比のポリウレタン系接着剤をローラコータで均一に塗布し(固型分量0.5g/m²)、105~110℃熱風で30~60秒乾燥させ、溶剤を揮散させた後、0.005mmの低密度ポリエチレン(MI=6.8、比重0.918、以下PEと略す)フィルムを圧着し、40℃で数時間キュアリングさせて、PET-PE系ラミネートフィルム(I)を作成した。(接着方法I)。同様な方法にて0.012mm厚PET-0.010mm厚PE系ラミネートフィルム(II)、0.012mm厚PET-0.015mm厚PE系ラミネートフィルム(III)、0.012mm厚PET-0.020mm厚PE系ラミネートフィルム(IV)、0.012mm厚PET-0.025mm厚PE系ラミネートフィルム(V)、0.012mm厚PET-0.030mm厚PE系ラミネートフィルム(VI)、0.012mm厚PET-0.040mm厚PE系ラミネートフィルム(VII)を作成した。

第1表 (接着剤の組成)

ニツポラン1004(日本ポリウレタン工業製)	160.0部
MEK	100.0部
エチレングリコールアセテート	100.0部
酢酸ブチル	35.0部
トルエン	35.0部
セルロースアセトブチレート	3.3部
シリコンオイル	6.5部
コロネートHL(日本ポリウレタン工業製)	160.0部

更に厚さ2mmの発泡ポリエチレン(2倍発泡、20℃で至10%の圧縮コンプライアンスB_{0.1}は0.05cm/Kg、以下発泡PEと略す)シートに、前記ラミネートフィルムを接着方法Iと同様な方法で、各ラミネートフィルム(I),(II),(III),(IV),(V),(VI)を接着した(接着方法ロ)。尚、この場合、発泡PEとの接着面には各ラミネートフィルムのPET層がくるようにした。ここに第2表に於いて、密封材積層条件を12X, 5L12X, 10L12X, 15L12X, 20L12X, 25L12X, 30L12X, 40L12Xとあるのは、

15

数字は厚さ ($\times 10^{-3}$ mm) を表わし、記号 X は P E T フィルム、L は P E フィルムを表わす。例えば 5 L 1 2 X とは 0.0 0 5 mm の P E フィルムと、0.0 1 2 mm の P E T フィルムのラミネートフィルムを表わす。比較例として厚さ 0.0 1 2 mm P E T フィルムを接着方法ロと同様に発泡 P E に接着した接着密封体 (比較例 1)、ラミネートフィルム (Ⅳ) と接着方法ロと同様な方法による発泡 P E との接着密封体 (比較例 2)、厚さ 0.0 0 7 mm アルミ箔 (記号 A) と 0.0 1 2 mm の P E T フィルムを接着方法イと同様な方法によつてラミネートフィルムを作成し、これを更に接着方法ロと同様な方法で発泡 P E との接着密封材 (比較例 3)、及び、厚さ 0.0 2 0 mm の硬質塩化ビニル (以下硬質 P V C と略す) フィルムと厚さ 0.0 0 2 mm の塩化ビニリデン (記号 V) フィルムとを接着方法イと同様な方法によつてラミネートフィルムを作成し、これを更に、接着方法ロと同様な方法で発泡 P E との接着密封材 (比較例 4) を作成した。これらの接着密封材をポンチで打ち抜き、直径 2.8 mm のアルミ製キャップに嵌着した。尚、この際内容液に接する側に上記ラミネートフィルム (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) 並びに、比較例 1, 2, 3, 4 がくるようにした。まず防臭効果をみるために、一般に使用されている防虫剤としてパラジクロルベンゼン (市販品、和光純薬工業製特級) を用いて、内容液 (エチルアルコール) への移行量を調べた。即ち、エチルアルコール (市販品、残留農薬分析用 和光純薬工業製) 5.0 % 水溶液 2.0 ml を充填した全容量 1.1 0 ml の壺に、上記アルミ製キャップを被せシーリングマシンで巻締をして、各条件毎に 5 個の試料壺を作成した。次に試料壺をパラジクロルベンゼン雰囲気中に満したデシケータに入れ、正立静置し、恒温 40°C に保ち、8 日後に試

16

料壺を取り出し、エチルアルコール溶液へのパラジクロルベンゼンの移行量をガスクロマトグラフィーで測定した。その結果を第 2 表に示す。

又、酸素透過量は次のようにして測定した。即ち、全容量 1.1 0 ml の壺に水 1.0 0 ml を充填し、ヘッドスペースを窒素ガスで置換した後、上記密封材を備えたアルミ製キャップを被せ、シーリングマシンで巻締めた。これらの試料壺 ($n=5$) を室温で 1 ヶ月間大気中に静置し、しかる後、ヘッドスペース中のガスをガスクロマトグラフィーにかけ酸素 (O_2) 成分を測定した。その結果を第 2 表に示す。

又、漏水試験、及び、持続耐減圧については J I S S - 9 0 1 7 に従つて測定した。その結果を第 2 表に示す。尚持続耐減圧の値は $n=10$ の平均値を表わし、又、例えば $\frac{40}{15}$ とあるのは、4.0 は最大値、1.5 は最小値を表わす。

第 2 表より本発明 1 ~ 6 は比較例 3, 4 に比してパラジクロルベンゼン移行量、酸素透過量、漏水試験、及び持続耐減圧共 (但し比較例 4 は本発明 1 ~ 6 と同程度の持続耐減圧である) に優れている。又比較例 1 はパラジクロルベンゼン移行量、酸素透過量は少ないが、漏水試験、持続耐減圧が悪く実用的でない。比較例 2 は漏水試験、持続耐減圧は良好であるが、パラジクロルベンゼン移行量、酸素透過量が多い。即ち本発明 1 ~ 6 のように、内容液に接する P E フィルム層の厚さが 0.0 0 5 mm から 0.0 3 0 mm の範囲内にあることが望ましい。

尚比較例 1 にて使用した P E T、本発明 1 ~ 6 にて使用した P E、比較例 2 にて使用した硬質 P V C を厚さ 2.0 mm にしてショアー D 硬度を測定した結果は P E T で 92、ポリエチレンで 60、硬質 P V C で 80 であった。

第 2 表

№	名称	密封材積層条件	パラジクロルベンゼン移行量 (ppm)	酸素透過量 (ppm)	漏水試験	持続耐減圧 (cmHg)
1	比較例 1	1 2 X / 発泡 P E	4.2	1.1	漏水あり	3.5.0 $\frac{4.0}{1.5}$
2	本発明 1	5 L 1 2 X / 発泡 P E	4.5	1.3	漏水なし	4.2.5 $\frac{4.4}{4.0}$
3	" 2	1 0 L 1 2 X / 発泡 P E	5.0	1.4	"	4.3.0 $\frac{4.4}{4.0}$

17

18

№	名称	密封材積層条件	パラジクロルベンゼン移行量(ppm)	酸素透過量(ppm)	漏水試験	持続耐減圧(cmHg)
4	本発明3	15L12X/発泡PE	5.6	16	漏水なし	42.8 $\frac{44}{40}$
5	" 4	20L12X/発泡PE	6.5	17	"	42.9 $\frac{44}{41}$
6	" 5	25L12X/発泡PE	8.7	19	"	42.7 $\frac{44}{40}$
7	" 6	30L12X/発泡PE	10.4	22	"	43.0 $\frac{44}{42}$
8	比較例2	40L12X/発泡PE	44.2	92	"	43.1 $\frac{44}{41}$
9	" 3	7A12X/発泡PE	25.6	68	漏水あり	5.7 $\frac{12}{0}$
10	" 4	20硬質PVC2V/発泡PE	45.8	125	漏水あり	17.3 $\frac{35}{0}$

実施例 2

実施例1の接着方法イと同様な方法により第3表のラミネートフィルムを作成し、更に第3表のクツシヨン材層と実施例1の接着方法ロと同様な方法により接着密封体を作成した。これらをポンチにて打ち抜き、直径2.8mmのアルミ製キャップに嵌着した。この際塩内容液に接する側に上記ラミネートフィルムがくるようにした。各種クツシヨン材層に用いたクツシヨン材については次の方法で圧縮コンプライアンス $B_{0.1}$ を測定した。万能引張試験機(テンシロン)を使用して、厚さ2mmの試料(直径1.6mm、面積2 cm^2)をロードセル上に置き、可動クロスヘッドスピード1mm/minにて圧縮して、荷重を順次かけて行く。この時求まる応力-歪みの関係より、歪み10%の時の荷重より、圧縮コンプライアンス $B_{0.1}$ を算出した。但し、測定温度は20℃である。このように求めた圧縮コンプライアンス $B_{0.1}$ を第3表に示した。尚、このクツシヨン層の効果は $B_{0.1}$ で示したが更に詳細には応力-歪み関係より求めることができ、次式を満足し、且つ、 $B_{0.1}$ が0.01 cm^3/Kg より大きいクツシヨン材の時が好ましい。

$$A = |B_{0.1} - B_{0.3}| \geq 0.005 \text{ cm}^3/\text{Kg}$$

但し、 $B_{0.1}$ 及び $B_{0.3}$ は圧縮の歪みが10%と30%との各々の圧縮コンプライアンスを示す。

パラジクロルベンゼン移行量、酸素透過量、及び持続耐減圧は実施例1と同様にして求めた。その結果を第3表に示す。

第3表より本発明1～5は比較例1, 2に比してパラジクロルベンゼン移行量、酸素透過量、及び持続耐減圧が著しく良好なことが明らかである。尚、第3表のラミネートフィルムの欄の、15L12X15E, 15L12X2V, 15L7A, 15EVA, 15EVA12X, 15L2V, 15L15Eは実施例1と同様な表示方法である。但し、記号Eはエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(エパール・クラレ製)、記号EVAはエチレン-酢酸ビニル共重合体(ユカロンエバ・エバ10S)、酢酸ビニル6%、MI=12、比重0.923(三菱油化製)を表わす。又、第3表に使用したEVAのショアーD硬度(厚さ2.0mm)は35であり、PEは実施例1の本発明1～6にて用いたものと同じものである。

第 3 表

No	名称	ラミネートフィルム	クッション材層	A	B _{0.1}	パラジクロルベンゼン	酸素透過量	持続耐減圧
				(cm^3/Kg)	(cm^3/Kg)	移行量 (ppm)	(ppm)	(cmHg)
1	本発明 1	15L12X15E	発泡LDPE	0.05	5.4×10^{-2}	1.7	9	42.8
2	" 2	15L12X2V	発泡HDPE	0.02	1.9 "	1.3	11	43.0
3	" 3	15L7A	発泡LDPE	0.05	5.4 "	4.0	14	42.5
4	" 4	15EVA15E	加硫天然ゴム	0.009	0.9 "	3.4	15	42.7
5	" 5	15EVA12X	発泡ゴム	0.11	85.0 "	7.2	17	42.9
6	比較例 1	15L2V	HDPE	0	0.03 "	40.2	70	5.4
7	" 2	15L15E	ポリプロピレン	0	0.01	35.4	89	3.2

LDPE:MI=7.8 比重0.918 低密度ポリエチレン

HDPE:MI=2.5 比重0.958 高密度ポリエチレン

加硫天然ゴム:天然ゴムに充填剤(炭カル)を配合したショアーAが42の加硫ゴムである。

発泡ゴム:天然ゴム70%-SBR30%の混合ゴム100に対して20PHRのホワイトカーボンを配合した加硫ゴムの発泡体である。

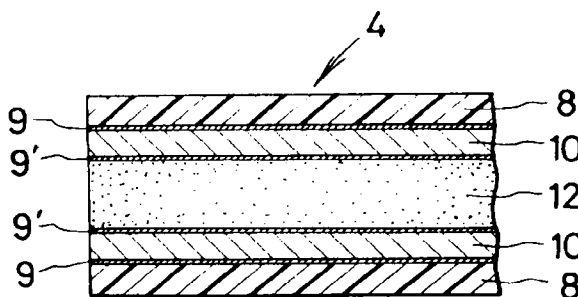
図面の簡単な説明

第1図は本発明の容器蓋の断面図、第2図は第1図の部分拡大図、第3図は他の実施例における密封材の部分拡大断面図、第4図は更に他の実施例における密封材の部分拡大断面図である。

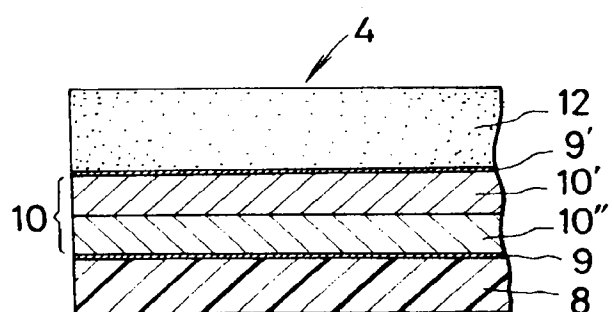
1……頂板部、2……スカート部、3……蓋本

体、4……密封材、5……ミシン目、7……容器口部、8……第一のクッション材層、9,9'……接着剤層、10……ガスバリアー層、10'……ポリエステル層、10''……高ガスバリアー性樹脂層、12……第二のクッション材層。

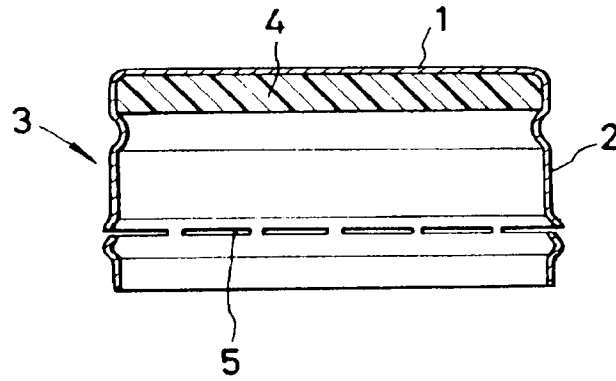
第3図



第4図



第 1 図



第 2 図

